



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 1 9 9 8 年 1 1 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 平成 1 0 年 特 許 願 第 3 2 3 4 9 6 号
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 1 9 9 8 - 3 2 3 4 9 6]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

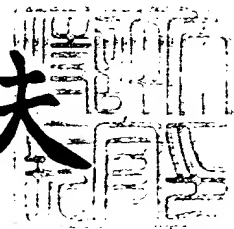
**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

**ERTIFIED COPY OF
ORITY DOCUMENT**

2 0 0 4 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 163047

【提出日】 平成10年11月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 17/38

【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンから成る共沸組成物およびそれを用いる分離精製方法、ならびに1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンの製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 中田 龍夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 井本 匡美

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 柴沼 俊

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100062144**【弁理士】****【氏名又は名称】** 青山 葆**【選任した代理人】****【識別番号】** 100083356**【弁理士】****【氏名又は名称】** 柴田 康夫**【選任した代理人】****【識別番号】** 100100158**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鮫島 睦**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 013262**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9717866**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから成る共沸組成物およびそれを用いる分離精製方法、ならびに1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから成る共沸組成物。

【請求項2】 共沸組成物の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン／1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンのモル比が64～62／36～38である請求項1に記載の共沸組成物。

【請求項3】 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、実質的に1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。

【請求項4】 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、実質的に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含まない1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製方法。

【請求項5】 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンおよびフッ化水素を含ん

で成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの共沸組成物ならびにフッ化水素から実質的に成る留出物を得、実質的に1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。

【請求項6】 缶出物がさらにフッ化水素を含む請求項5に記載の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。

【請求項7】 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンおよびフッ化水素を含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの共沸組成物ならびにフッ化水素から実質的に成る留出物を得、実質的に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含まない1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製方法。

【請求項8】 缶出物がさらにフッ化水素を含む請求項7に記載の1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製方法。

【請求項9】 蒸留工程に付される混合物が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンのフッ素化による反応生成物である請求項3～8のいずれか一項に記載の分離精製方法。

【請求項10】 蒸留工程に付される混合物が、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンのフッ素化による反応生成物である請求項3～8のいずれか一項に記載の分離精製方法。

【請求項11】 蒸留工程に付される混合物が、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロペンおよび／または1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのフッ素化による反応生成物である請求項3～8のいずれか一項に記載の分離精製方法。

【請求項12】 請求項3、請求項5および請求項6のいずれか一項に記載の蒸留工程により得られた1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンと1, 1

、1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの共沸組成物を含んで成る留出物を1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを原料および／または生成物として含むフッ素化反応工程にリサイクルする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

【請求項13】 請求項4、請求項7および請求項8のいずれか一項に記載の蒸留工程により得られた1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンと1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの共沸組成物を含んで成る留出物を1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを生成物として含むフッ素化反応工程にリサイクルする1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（以下、「R-245 f a」とも称す。）と1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン（以下、「R-1233 z d」とも称す。）の共沸組成物、および少なくともR-245 f aとR-1233 z dを含んで成る混合物からR-245 f aまたはR-1233 z dを分離精製する方法に関する。R-245 f aは、オゾン層を破壊する恐れが実質的にないと考えられている有用な化合物であり、例えば、H F C発泡剤、冷媒、熱媒体および噴射剤として利用可能なものである。

【0002】

【従来の技術】

R-245 f aは、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを触媒の存在下においてフッ化水素（以下、「H F」とも称す。）でフッ素化することにより容易に合成出来ることが、国際公開W O 96/01797号に記載されている。この反応ではR-1233 z dが中間体として副生し、目的物であるR-245 f aの不純物として混入する。

また、特開平9-183740号には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンのフッ素化反応を気相で行う方法が記載されている。この方法においても

、反応生成物はR-1233zdおよびR-245faを含む混合物となる。また、特開平9-241188号には、R-1233zdを液相フッ素化して1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを製造する方法が記載されている。この方法においても、反応生成物はR-1233zdおよびR-245faを含む混合物となる。また、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロペンおよび／または1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのフッ素化反応により1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る方法もあるが、この場合も生成物にはR-245faとともにR-1233zdが含まれる。

【0003】

このように、いずれのフッ素化反応においても目的物たるR-245faを含む反応生成物中にR-1233zdが不純物として含まれる。そして、この不純物を含む反応生成物からR-245faを分離精製する必要がある。また、そのような反応生成物からR-1233zdを回収して反応に再使用することが生産コスト等の点からも望ましい。

【0004】

本明細書において、「分離精製」なる用語は、特定の2つ以上の着目成分（例えばR-245faおよびR-1233zd）を含んで成る混合物ストリームが所定の工程（例えば蒸留工程）に付されることにより、そのストリーム中の一つの着目成分（例えばR-245fa）の濃度（a）の他方の着目成分（例えばR-1233zd）の濃度（b）に対する割合（a/b）が大きくなった（a'/b'となる場合、但し、a'/b' > a/b）別のストリームが得られる場合に、着目成分R-245faが分離濃縮されるという意味で使用する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、R-245faを分離精製するためには反応生成物中のR-1233zdを取り除く必要がある。R-1233zdには（E）体と（Z）体の2種の幾何異性体があり、（E）体の沸点は20.5℃、（Z）体の沸点は35℃である。一方、R-245faの沸点は約15℃である。したがって、R-1233zdの2種の幾何異性体のうち（E）体は、その沸点がR-245faの

沸点と近いため、両者を分離することは特に困難である。

【0006】

これまでもR-1233zd等のオレフィンの除去が試みられており、例えば国際公開WO97/37955号には、塩素付加による分離方法が記載されている。しかし、R-1233zdを塩素付加物として分離する方法では、R-1233zdをR-245faの生成反応に再利用することできない。すなわち、塩素付加物の生成はそのままR-1233zdの回収率の低下の原因となり、生産コストを上昇させる。

【0007】

このように、これまでR-245faの反応生成物中に含まれるR-1233zdの有効な分離方法は見出されていない。

本発明はかかる実情に鑑み、少なくともR-245faおよびR-1233zdを含んで成る混合物から、R-1233zdを他の化合物に変えない、すなわちR-1233zdの回収・再利用が可能であるR-245faおよび／またはR-1233zdの分離精製方法を提供することを課題としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはR-245fa中に含まれるR-1233zdの分離方法を鋭意検討の結果これらがほぼ常圧でR-245fa：R-1233zdが約63：37の共沸組成物を形成することを初めて見出し、本発明を完成した。ここで共沸組成物を形成するのはR-1233zdの異性体のうち(E)体である(以下、(E)体を「(E)R-1233zd」とも称す)。また、これまでこれらが共沸組成物を形成することについては全く知られていない。

【0009】

したがって、第1の要旨において、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物(または共沸混合物)を提供する。この共沸組成物において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン／1, 1, 1-トリフル

オロ-3-クロロ-2-プロペンのモル比は64~62/36~38(圧力は常圧、共沸温度14℃)である。

【0010】

この共沸組成物は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物(例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを生成する反応生成物)から、いずれか一方の成分を分離するために蒸留操作を実施する場合において、還流物として使用できるという有用な用途がある。

【0011】

第2の要旨において、本発明は、少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物から1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを分離精製する方法を提供する。

【0012】

すなわち当該方法は、少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、

1) 実質的に1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法;あるいは、

2) 実質的に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含まない1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製方法である。

【0013】

分離精製される化合物は、蒸留工程に付される混合物、すなわち供給原料中の R-245fa / (E) R-1233zd 比に応じて決定される。

供給原料中の R-245fa / (E) R-1233zd 比が蒸留工程の操作圧力における共沸混合物の R-245fa / (E) R-1233zd 比よりも大きい場合、例えば常圧の操作では供給原料中における (E) R-1233zd の割合が37モル%以下である場合には、R-245fa と (E) R-1233zd の共沸組成物を含んで成る留出物を得、その一部分を還流として用いる蒸留操作により、蒸留工程の缶出として実質的に (E) R-1233zd を含まない、R-245fa を含んで成る缶出物を得ることができる。

【0014】

この場合、缶出物には R-1233zd の (Z) 体 (以下、「(Z) R-1233zd」とも称す) が含まれるが、これを分離して更に純度の高い R-245fa を得るためには、缶出物を分留して R-245fa と (Z) R-1233zd を分離すればよい。

【0015】

反対に、供給原料中の R-245fa / (E) R-1233zd 比が蒸留工程の操作圧力における共沸混合物の R-245fa / (E) R-1233zd 比よりも小さい場合、例えば常圧の操作では供給原料中における (E) R-1233zd の割合が37モル%以上である場合には、R-245fa と (E) R-1233zd の共沸組成物を含んで成る留出物を得、その一部分を還流として用いる蒸留操作により、蒸留工程の缶出として実質的に R-245fa を含まない、(E) R-1233zd を含んで成る缶出物を得ることができる。

【0016】

この場合においても缶出物には (Z) R-1233zd が含まれるが、缶出物を分留すれば、(E) R-1233zd と (Z) R-1233zd を分離することができる。

【0017】

R-245fa または (E) R-1233zd を分離精製する場合、供給原料

中にフッ化水素がさらに含まれていてもよい。その場合、留出物は、R-245 f a および (E) R-1233 z d から実質的に成る共沸組成物ならびにフッ化水素から実質的に成る。また、缶出物にフッ化水素が含まれる場合がある。缶出物からフッ化水素が含まれる場合において、フッ化水素を分離したい場合には、一般的に用いられる方法、例えば蒸留、抽出、水洗、分液などの方法を用いて分離すればよい。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の分離精製方法はいずれも、通常用いられる蒸留装置を使用して、連続またはバッチ式で行うことができるが、一般的には連続式で実施するのが好ましい。蒸留装置の形式は特に限定されず、一般的な蒸留塔、例えば充填塔もしくは棚段塔等を使用できる。蒸留操作に採用する操作条件は、使用する蒸留装置、共沸温度およびユーティリティの制約等を考慮して、当業者が適当に選択できる。この蒸留操作の還流として、留出する共沸組成物を凝縮後そのまま使用するのが好ましい。

【0019】

例えば、蒸留操作の圧力は $0 \sim 10 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ であることが好ましい。蒸留装置の段数についても、装置に供給される混合物の組成ならびに留出物および缶出物の分離の程度（例えば不純物濃度）、還流比等に応じて適当に選択できる。

【0020】

本発明の分離精製方法には、目的とする化合物を缶出物として得る方法のほか、共沸組成物がすべて留出した後、目的とする化合物を留出させ、これを凝縮することによっても得られる方法も含まれる。目的物を留出させることにより、高沸点物が含まれないという利点がある。

【0021】

本発明の分離精製方法は、原料として：

- 1) 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン；
- 2) 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン；または
- 3) 1, 1, 1, 3-テトラクロロプロペンおよび／または 1, 1, 3, 3-

テトラクロロプロペン

のいずれかを、適当な触媒の存在下でフッ化水素によってフッ素化させて得られる反応生成物であって、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを含んで成る反応生成物を蒸留操作に付して実施することが好ましい。フッ素化反応が気相で行われる場合、得られた気相組成物を凝縮して蒸留工程に付すことが望ましい。なお、このようにして得られる混合物には通常、(E) R-1233dzと(Z) R-1233dzが約10:1(モル比)の割合で存在する。

【0022】

上記の混合物にはフッ化水素が含まれていてもよい。その場合には、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンおよび1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンから実質的に成る共沸組成物ならびにフッ化水素が留出されることとなる。フッ化水素は、例えば上記反応における未反応フッ化水素であってよい。

【0023】

また、反応混合物より一部の未反応フッ化水素を分液で取り除いた後、有機物に富む層を蒸留操作に付して1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製を実施することもできる。

【0024】

従って、本発明の分離精製方法を実施するに際し、上記フッ素化反応が液相反応である場合には、蒸留装置は反応器と一体になっていてもよい。より具体的には、HF溶媒中で上記1)～3)のいずれかをフッ素化させる場合に、生成するR-245faを反応器を兼ねる蒸留塔より缶出物として抜き出す場合をこの態様として例示できる。

【0025】

本発明の分離精製方法は、上記1)～3)のいずれかをフッ化水素によりフッ素化させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを製造する方法に適用することができ、フッ素化反応により生成する1, 1, 1-トリフルオロ-3-

クロロ-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを含んで成る反応生成物を蒸留操作に付して、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを含んで成る共沸組成物を留出させ、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを実質的に含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法を提供する。

【0026】

なお、この製造方法においては反応生成物に未反応のフッ化水素が含まれていてもよい。その場合には、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、およびフッ化水素を含んで成る反応生成物を蒸留操作に付して、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンおよび1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンから実質的に成る共沸組成物、ならびにフッ化水素を含んで成る留出物を得、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを実質的に含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法を提供することができる。この場合、缶出物にフッ化水素がさらに含まれる場合があり、その場合、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとフッ化水素とは蒸留、抽出、水洗等によって分離することができる。

【0027】

本発明の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法において留出物として得られるR-245faおよびR-1233zdの共沸組成物は、R-1233zdを原料および／または生成物として含むフッ素化反応工程にリサイクルすることができる。このことにより、分離されたR-1233zdを1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造において有効に使うことができる。また、本発明の1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製方法において留出物として得られるR-245faおよびR-1233zdの共沸組成物は、R-1233zdを生成物として含むフッ素化反応工程

にリサイクルすることができる。このことにより、分離されたR-1233zdを1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの製造において有効に使うことができる。

【0028】

上記1)～3)の原料をフッ素化反応させてR-245faを製造する方法は、特開平9-241188号公報、特開平9-183740号公報および国際公開WO/96/01797号に記載された方法を参照できる。

【0029】

本発明の分離精製方法は、上述のとおりR-245faを製造する反応系からの流出物に適用することが好ましいが、R-245faおよび(E)R-1233zdを含んで成る混合物、あるいはR-245fa、(E)R-1233zdおよびHFを含んで成る混合物であれば他のソースからのものにも適用できる。また、混合物が、R-245fa、(E)R-1233zdおよびHFに加えて、他の成分を含む場合、そのような他の成分はR-245fa、(E)R-1233zdおよびHFに対する親和性および蒸留工程の操作条件等に応じて、留出する共沸組成物と挙動をともにしたり、あるいは缶出するR-245faもしくは(E)R-1233zdと挙動を共にする。場合により、そのような他の成分は留出物および缶出物の双方と挙動と共にする。

【0030】

【実施例】

(実施例1)

R-245faと(E)R-1233zdの気液平衡を、常圧にて次の方法で測定した。

所定量のR-245faおよび(E)R-1233zdをオスマー気液平衡測定装置に導入し、十分に還流を行った後、スチル(液相)および還流液(気相)のサンプリングを行いガスクロマトグラフィーにより組成分析を行った。

得られた結果(液相および気相中のR-245faのモル分率)を表1および図1に示す(残部は(E)R-1233zd)。

【0031】

【表1】

液相 (モル%)	気相 (モル%)	温度 (℃)
15	21	20
28	33	18
43	47	16
63	63	14
81	78	14.3
88	85	14.6
97	96	15

【0032】

(実施例2)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ素化反応させて得られた反応生成物であって、1モル%の(E) R-1233zdを含むR-245fa/R-1233zdの混合物1257gを40段のオルダーショウ蒸留塔を用いて、操作圧力(塔頂) 0 kg/cm²-G、塔頂温度14℃で精留を行った。塔頂から(E) R-1233zdおよびR-245faの共沸組成物を留出させ、合わせて33gのR-1233zdおよびR-245faを抜き出した。その結果、蒸留塔の塔底から純度が99.9モル%以上のR-245faを1220g得ることができた。

【0033】

(実施例3)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ素化反応させて得られた反応生成物であって、10モル%の(E) R-1233zdを含むR-245fa/R-1233zdの混合物1366gを40段のオルダーショウ蒸留塔を用いて、操作圧力(塔頂) 0 kg/cm²-G、塔頂温度14℃で精留を行った。塔頂から(E) R-1233zdおよびR-245faの共沸組成物を留出させ、合わせて340gの(E) R-1233zdおよびR-245faを抜き出した。その結果、蒸留塔の塔底から純度が99.9モル%以上のR-245faを102

1 g 得ることができた。

【0034】

(実施例 4)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを気相でフッ素化反応させて得られた 1 モル%の R-245fa を含む (E) R-1233zd/R-245fa の混合物 1355 g を 40 段のオルダーショウ蒸留塔を用いて、操作圧力 (塔頂) 0 kg/cm²-G、塔頂温度 14 °C で精留を行つた。塔頂から (E) R-1233zd および R-245fa の共沸組成物を留出させ、合わせて 41 g の R-245fa および R-1233zd を抜き出した。その結果、蒸留塔の塔底から純度 99.9 モル%以上の R-1233zd を 1310 g 得ることができた。

【0035】

【発明の効果】

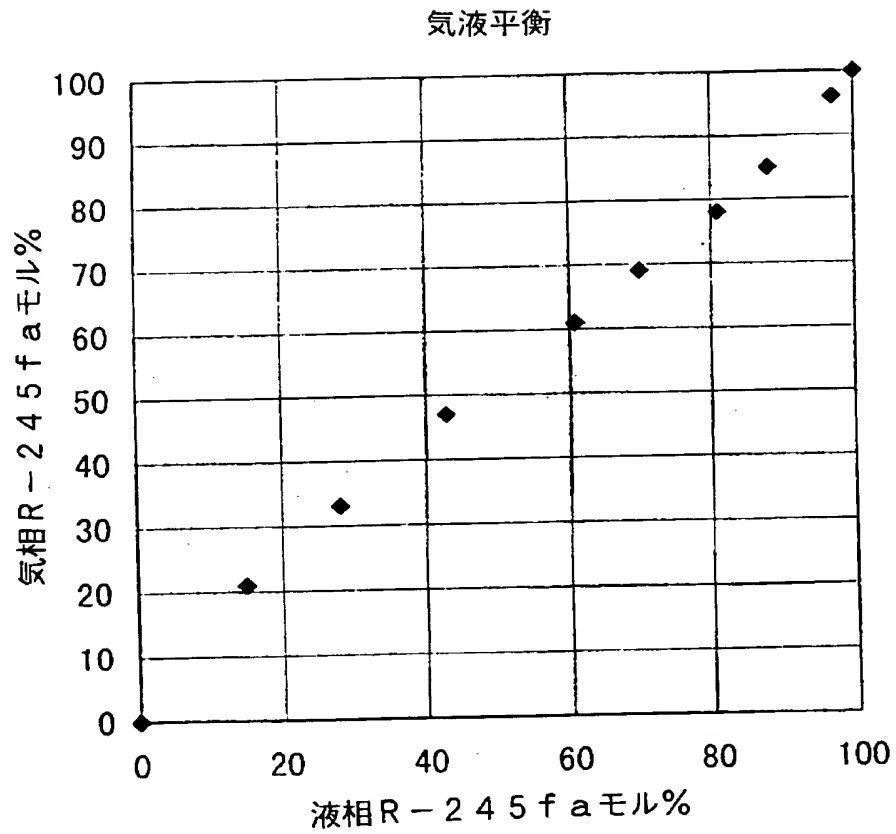
このように本発明の共沸組成物を留出物とする蒸留工程を使用する本発明の分離精製方法によれば、R-245fa と (E) R-1233zd を含んで成る混合物から効率的に、精製された R-245fa または (E) R-1233zd を缶出物として得ることができる。また、留出物として抜き出される共沸組成物は還流としてフッ素化工程に戻され、共沸組成物中の (E) R-1233zd はフッ素化されて R-245fa を生成するので、本発明の分離精製方法は原料の回収・再利用の点からも有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン / 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの気液平衡関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (R-245fa) および 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン (R-1233zd) を含んで成る混合物から、R-245fa もしくは R-1233zd を分離生成する方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、分離精製された 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンもしくは 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る缶出物を得る。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田セ
ンタービル
【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100062144
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビ
ル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビ
ル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 柴田 康夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100100158
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビ
ル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 鮫島 睦

特願平 1 0 - 3 2 3 4 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社